

Erratum

B1 Brevet n° 75 23 236

Demande de brevet n°

N° de publication : 2 280 104

Classification Internationale :
G03C 1/02 ;

ERRATUM

A la rubrique 31,32, 33, de la page de garde du fascicule, le numéro de la priorité conventionnelle revendiquée ayant été omis,

Au lieu de : Demande de brevet déposée aux
ETATS-UNIS D'AMERIQUE le
25 juillet 1974 au nom de Hugh
Gérald M. Guckin

Il faut lire : Demande de brevet déposée aux
ETATS-UNIS D'AMERIQUE le
25 juillet 1974 n° 491 713 au
nom de Hugh Gérald MC Guckin

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 23236

(54) **Produit et procédé pour l'obtention d'image en couleurs par voie photothermographique.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **G 03 C 1/02.**

(22) Date de dépôt **25 juillet 1975, à 10 h 27 mn.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 25 juillet 1974, n. 491.713 au nom de Hugh Gerald McGuckin.**

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.J. — «Listes» n. 8 du 20-2-1976.**

(71) Déposant : **Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.**

(72) Invention de :

(73) Titulaire . *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Yves Parent, Département des Brevets et Licences Kodak-Pathé.**

La présente invention concerne un produit photothermographique ainsi qu'un procédé pour l'obtention d'une image développée en couleurs par voie photothermographique c'est-à-dire en chauffant le produit après l'avoir exposé photographiquement. Plus précisément, l'invention concerne un produit photothermographique qui contient certaines leuco-bases en association avec a) un halogénure d'argent photographique, b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image comprenant 1) un sel d'argent oxydant et 2) un réducteur organique. Selon une variante, l'invention concerne, un produit pour la photothermographie par diffusion-transfert contenant ces composés, combinés avec une couche réceptrice d'image. L'invention concerne enfin une composition contenant les substances indiquées ci-dessus et un procédé de traitement par chauffage permettant d'obtenir une image en couleurs dans ces produits photothermographiques, après les avoir exposés photographiquement.

On connaît des procédés de traitement par la chaleur pour développer une image latente dans un produit photothermographique. Après l'exposition photographique, l'image latente obtenue dans le produit photothermographique est développée par chauffage. De tels produits et procédés sont décrits, par exemple, aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 152 904, 3 301 678, 3 392 020, 3 457 075, aux brevets anglais 1 131 108 et 1 161 777 ainsi qu'au brevet allemand 888 045. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 531 286 et 3 761 270 décrivent des produits photothermographiques dans lesquels une image en couleurs est formée comme conséquence d'une réaction entre des coupleurs chromogènes et des agents réducteurs oxydés. Il est souhaitable d'éviter l'utilisation de coupleurs chromogènes parce que ces coupleurs nécessitent un pH relativement élevé, compris par exemple entre 8 et 13, pour donner la réaction de couplage désirée. Il est également souhaitable d'éviter l'utilisation d'agents libérateurs de base qui fournissent le pH désiré pour la réaction de couplage. Toutefois, aucune solution appropriée pour éviter l'utilisation de coupleurs chromogènes et d'agents libérateurs de base dans les produit photothermographiques n'est évidente d'après la technique antérieure. En outre, dans certains cas, l'utilisation de p-phénylènediamines comme développeurs avec des coupleurs chromogènes provoque une réduction spontanée indésirable, par exemple du béhénate d'argent.

On connaît d'autres produits photothermographiques, tels que ceux qui comprennent certains colorants et qui sont décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 007 795, 3 346 382, 3 383 212, 3 390 995, 3 180 731 et au brevet allemand 2 117 053. Ces produits photothermographiques ne fournissent pas de solution au problème que constitue l'obtention d'un produit et d'une composition photothermographique comprenant un halogénure d'argent photographique en association avec un couple oxydo-réducteur formateur d'images et permettant de fournir une image en couleurs.

On connaît également des produits thermographiques dans lesquels la modulation est produite par le chauffage, plutôt que par une exposition du produit à la lumière suivie d'un chauffage uniforme. Ces produits thermographiques ne possèdent pas la sensibilité des produits photothermographiques aux halogénures d'argent photographiques. De tels produits thermographiques sont décrits par exemple aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 409 457, 3 447 944, 3 663 258.

C'est pourquoi on constate un besoin incessant de produits pour la photothermographie en couleurs, qui contiennent un halogénure d'argent photographique en association avec un couple oxydo-réducteur formateur d'images et un agent modificateur de développement, mais qui n'utilisent, ni coupleur chromogène, ni agent libérateur de base.

Le produit photothermographique suivant l'invention comprend a) un sel d'argent photographique, tel qu'un halogénure d'argent, associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'images comprenant un sel d'argent comme agent oxydant et un agent réducteur organique, c) un liant polymère, d) une leuco-base qui, en s'oxydant, donne un colorant.

Après avoir exposé photographiquement ce produit photothermographique, on peut y développer une image en couleurs par chauffage. Avec certains sels d'argent oxydants tels que le sel d'argent d'une thione, il est nécessaire d'utiliser un agent modificateur de développement pour obtenir l'image développée souhaitée.

Selon une variante, le produit photothermographique selon l'invention fonctionne par diffusion-transfert et, dans ce cas, il comprend un support sur lequel sont appliquées I) une couche comprenant a) un sel d'argent photographique tel qu'un halogénure d'argent, en association avec b) un couple oxydo-réducteur formateur d'images, c) un liant polymère, d) une leuco-base, II) une couche réceptrice d'images. Dans un tel produit, il est utile d'utiliser un agent modificateur de développement. Le produit pour la photothermographie par diffusion-transfert peut être un produit à structure unitaire, dans lequel une couche opaque est disposée entre la couche I et la couche réceptrice d'images II. Selon un mode de réalisation différent, la couche réceptrice est séparable du produit et est appliquée sur un support distinct.

Diverses leuco-bases ayant les propriétés décrites peuvent être utilisées dans les produits photothermographiques suivant l'invention. Le mécanisme exact par lequel l'image en couleurs est produite n'est pas complètement élucidé.

On pense que la leuco-base qui est sous sa forme incolore dans le produit avant l'exposition photographique et le chauffage, se transforme en forme colorée pour produire l'image en couleurs désirée. L'expression "leuco" désigne ici une substance incolore. On pense que, comme conséquence de l'exposition photographique, l'agent réducteur organique et le sel d'argent oxydant réagissent ensemble selon une réaction d'oxydo-réduction formatrice d'image, et que cette réaction

d'oxydo-réduction est catalysée par l'image latente d'argent formée lors de l'exposition de l'halogénure d'argent photographique, puis par le chauffage du produit. On pense qu'au cours de cette réaction, l'agent réducteur organique est oxydé, et que sous sa forme oxydée, il réagit avec la leuco-base par oxydation
5 croisée pour former une image en couleurs qu'on peut observer dans le produit photothermographique. Cette image en couleurs peut être transférée à un récepteur d'image approprié, si on le désire.

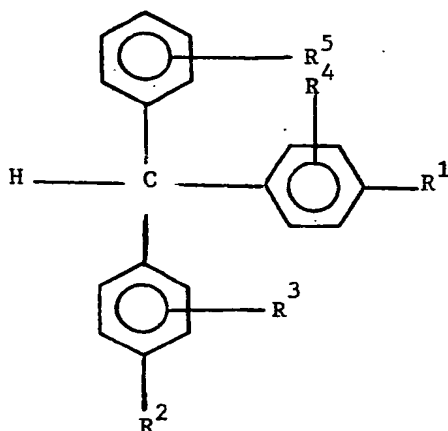
Elle est habituellement observable dans la partie visible du spectre ; ainsi elle peut être magenta, bleu-vert ou jaune, ou d'une couleur qui résulte
10 d'un mélange de ces couleurs ; elle peut aussi être d'une tonalité neutre. Dans ce dernier cas, elle sert à renforcer une image obtenue à partir d'un produit à faible teneur en sel d'argent.

On peut utiliser divers essais pour déterminer si une leuco-base est utile dans un produit photothermographique suivant l'invention. Un de ces essais
15 est décrit dans l'exemple suivant 22. On remplace la leuco-base de l'exemple témoin par la leuco-base à essayer. Si on obtient une image en couleurs par exposition photographique et chauffage uniforme du produit photothermographique, la leuco-base est considérée comme acceptable.

On peut utiliser des techniques connues pour préparer les leuco-bases
20 utiles dans le produit photothermographique suivant l'invention. De tels procédés de préparation sont décrits par exemple dans "Color Chemistry" par R.L.M. Allen, Meredith Corporation, New York, 1971, pages 103-117. Des leuco-bases typiques / dans les produits suivant l'invention sont des dérivés et des homologues du triphénylméthane. Par oxydation, un triphénylméthane donne un
25 triphénylméthanol, et les ————— colorants dérivant de ces composés sont les sels des dérivés amino ou hydroxy. Ces groupes amino ou hydroxy sont sur différents noyaux, en position para par rapport à l'atome de carbone du méthane. On obtient une série de bases libres en traitant un colorant du triphénylméthane par une base puis en réduisant, pour former la leuco-base désirée. Par traitement
30 de la pararosaniline, on obtient la base carbinol correspondante qui, par réduction, forme le composé incolore désiré. ————— On obtient le Vert Malachite en chauffant à reflux du benzaldéhyde avec un léger excès de diméthylaniline en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique, en défaut. Quand la condensation est complète, le mélange est rendu basique. On élimine l'excès de
35 diméthylaniline par distillation, ^{et} avec du bioxyde de plomb, on oxyde la leuco-base résultante, c'est-à-dire le 4,4'-bis(diméthylamino)-triphénylméthane, en une base carbinol, qui est le 4,4'-bis(diméthylamino)-triphénylméthanol ; après élimination du plomb, on convertit cette base en chlorhydrate.

Des leuco-bases typiques dans le produit suivant l'invention sont des
40 dérivés du triphénylméthane, représentés par la formule :

(I)



dans laquelle R¹ et R² représentent chacun un groupe amine, c'est-à-dire $\begin{smallmatrix} R^7 \\ | \\ -N-R^6 \end{smallmatrix}$;
 R³, R⁴ et R⁵ représentent chacun un groupe amine, un atome d'hydrogène, un
 groupe alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, tel que les groupes méthyle,
 éthyle, propyle et butyle, ou un groupe alkoxy contenant de 1 à 3 atomes de
 5 carbone tels que les groupes méthoxy et éthoxy ;
 R⁶ et R⁷ représentent chacun un groupe alkyle contenant de 1 à 5 atomes de
 carbone, tels que les groupes méthyle, éthyle et propyle, un groupe hydroxyalkyle
 contenant de 1 à 5 atomes de carbone, tels que les groupes hydroxyméthyle,
 hydroxyéthyle, ou hydroxybutyle ; ou un groupe aryle contenant de 6 à 12 atomes
 10 de carbone, tels que les groupes phényle ou naphthyle.

Parmi les leuco-bases de ce type, on peut citer les leuco-bases du Vert
 Malachite, du Violet Cristallisé, de la pararosaniline.

On peut utiliser d'autres leuco-bases dans le produit photothermographi-
 que suivant l'invention, telles que celles décrites, par exemple, aux brevets
 15 des Etats-Unis d'Amérique 3 630 736, 3 445 234, 3 409 457, 3 180 731, 3 447 944.

Suivant un mode de réalisation, l'invention concerne un produit photo-
 thermographique qui comprend un support sur lequel sont appliqués a) un sel
 d'argent photographique associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'images
 comprenant 1) un sel d'argent oxydant, 2) un agent réducteur organique, c) un
 20 liant polymère, d) une leuco-base ayant la propriété de s'oxyder par oxydation
 croisée avec la forme oxydée de l'agent réducteur organique, pour former une
 image en couleurs, par exposition photographique et chauffage uniforme. Avec
 certains sels d'argent comme agents oxydants, tels que les sels d'argent de
 thione, il est nécessaire d'utiliser un agent modificateur de développement pour
 25 obtenir une image développée.

Le produit photothermographique suivant l'invention contient un sel
 d'argent photographique, par exemple un halogénure. On pense que l'image latente
 d'argent agit comme un catalyseur pour la réaction oxydo-réductrice formatrice
 d'images. La teneur typique en sel d'argent photographique est comprise entre

environ 0,005 mole et environ 0,5 mole par mole d'agent oxydant. Les halogénures d'argent photographiques utiles sont le chlorure d'argent, le bromure d'argent, le chlorobromure d'argent, le bromiodure d'argent, le chloriodure d'argent, le chlorobromiodure d'argent, ou des mélanges de ceux-ci. Dans les produits
5 selon l'invention, l'iodure d'argent est également considéré comme un halogénure d'argent photographique. L'halogénure d'argent photographique est habituellement présent avec les autres constituants du produit photothermographique sous la forme d'une dispersion dans un liant polymère approprié. L'halogénure d'argent photographique peut être à gros grains, ou à grains fins et les halogénures d'argent
10 à grains très fins sont spécialement utiles. On peut préparer cette dispersion d'halogénure d'argent par n'importe quel procédé bien connu dans la technique photographique ; ce sont, par exemple, des émulsions préparées par simple jet, ou par double jet, des émulsions du type Lippmann, des émulsions ammoniacales, des émulsions mûries par un thiocyanate ou un thioéther telles que celles qui
15 sont décrites aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 222 264, 3 320 069, 3 271 157. On peut utiliser des halogénures d'argent à image superficielle ou, si on le désire, des mélanges d'halogénures d'argent à image superficielle et à image interne, comme ceux qui sont décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique
2 996 332. On peut utiliser des émulsions négatives. L'halogénure d'argent peut
20 être un halogénure d'argent à grains réguliers, tel que celui qui est décrit dans Journal of Photographic Science, Vol. 12, n° 5, septembre-octobre 1964, pages 242-251.

L'halogénure d'argent peut être éventuellement lavé pour éliminer les sels solubles. Dans ce cas, les sels solubles sont éliminés, soit en figeant et
25 en filtrant l'émulsion, soit en faisant un lavage avec coagulation.

On peut sensibiliser l'halogénure d'argent avec des sensibilisateurs chimiques, tels que des agents réducteurs, des composés du soufre, du sélénium ou du tellure, des composés de l'or, du platine, ou du palladium, ou des combinaisons de ceux-ci. Des procédés de sensibilisation chimique sont décrits, par
30 exemple, aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 1 623 499, 2 399 083, 3 297 447 et 3 297 446.

L'halogénure d'argent photographique peut être protégé contre le voile et stabilisé contre la perte de sensibilité pendant la conservation. Les anti-voiles et les stabilisants peuvent être utilisés seuls ou en mélanges ; ils
35 comprennent par exemple les sels de thiazolium, les azaindènes, les sels de mercure décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 728 663, les urazoles, les sulfo-pyrocatechols, les oximes décrites, par exemple, au brevet anglais 623 448, le nitron, les nitro-indazoles, les sels de métaux polyvalents, décrits par exemple, au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 839 405, les sels de platine,
40 de palladium et d'or décrits, par exemple, aux brevets des Etats-Unis d'Amérique

2 566 263 et 2 597 915.

Si on le désire, on peut préparer l'halogénure d'argent photographique in situ dans le produit photothermographique. Dans ce cas, on le prépare dans, ou sur un ou plusieurs des autres constituants du produit, plutôt que de le
5 préparer séparément et de le mélanger ensuite. Une telle méthode est décrite au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 457 075. Par exemple, on peut mélanger une source d'ions halogénure avec un ou plusieurs des constituants du produit photothermographique avant d'appliquer la composition sur un substrat convenable. Il est nécessaire dans ce procédé, que la quantité d'ions argent disponible soit
10 suffisante pour réagir avec l'halogénure introduit.

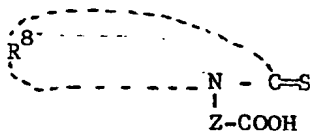
On peut préparer l'halogénure d'argent sur le sel d'argent qui sert d'agent oxydant, comme par exemple le béhénate d'argent, avant l'application sur le support. Cette méthode est décrite au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 457 075.

15 On pense que le sel d'argent oxydant et l'agent réducteur organique forment une association formatrice d'image désignée ici sous le nom de "couple oxydo-réducteur formateur d'image". On pense que la réaction d'oxydo-réduction résultant de cette combinaison est catalysée par l'image d'argent latente formée lors de l'exposition photographique et le chauffage uniforme du produit
20 photothermographique.

On peut utiliser divers sels d'argent oxydants, en particulier les sels d'argent d'acide gras à longue chaîne qui ne noircissent pas par exposition à la lumière. De tels sels d'argent comprennent, par exemple, le béhénate d'argent, le stéarate d'argent, l'oléate d'argent, le laurate d'argent, l'hydroxy-
25 stéarate d'argent, le caprate d'argent, le myristate d'argent et le palmitate d'argent. On peut utiliser aussi d'autres sels d'argent que les sels d'acide gras à longue chaîne comme, par exemple, le benzoate d'argent, le sel d'argent du benzotriazole, le téréphtalate d'argent, le phtalate d'argent, etc.

Un autre type de sel d'argent oxydant est le sel d'argent d'une thione
30 représentée par la formule :

(II)



dans laquelle R^8 représente les atomes nécessaires pour compléter un hétérocycle à 5 maillons et Z est un radical alkylène contenant de 1 à 14 atomes de carbone. Parmi les hétérocycles à 5 maillons utiles, on peut citer la thiazoline-2-thione, la benzothiazoline-2-thione, l'imidazoline thione, et des thiones hétérocycliques
35 semblables. Ces hétérocycles peuvent contenir des substituants sans effet défavorable sur le produit photothermographique, comme les radicaux alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone, ou un radical phényle. Les groupes alkyl-

ène représentés par Z comprennent les groupes alkylène ramifiés tels que le groupe $\text{CH}-\text{CH}_3$. Des exemples de sels d'argent oxydants de ce type sont les suivants :

- 3-(2-carboxyéthyl)-4-méthyl-4-thiazoline-2-thione,
- 5 3-(2-carboxyéthyl)benzothiazoline-2-thione,
- 3-(2-carboxyéthyl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazoline-2-thione,
- 3-(2-carboxyéthyl)-5-phényl-1,3,4-thiadiazoline-2-thione,
- 3-carboxyméthyl-4-méthyl-4-thiazoline-2-thione,
- 3-(2-carboxyéthyl)-1-phényl-1,3,4-triazoline-2-thione,
- 10 1,3-bis(2-carboxyéthyl)imidazoline-2-thione,
- 1,3-bis(2-carboxyéthyl)benzimidazoline-2-thione,
- 3-(2-carboxyéthyl)-1-méthylimidazoline-2-thione,
- 3-(2-carboxyéthyl)benzoxazoline-2-thione, et
- 3-(1-carboxyéthyl)-4-méthyl-4-thiazoline-2-thione.

- 15 Ces composés sont décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 785 830. Si on le désire, on peut utiliser des mélanges de sels d'argent oxydants.

- On peut utiliser divers agents réducteurs organiques dans les produits photothermographiques suivant l'invention. Ceux-ci sont habituellement des agents de développement des halogénures d'argent et comprennent par exemple,
- 20 les polyhydroxybenzènes tels que l'hydroquinone, les alkyl-hydroquinones comme la tertio-butylhydroquinone, la méthylhydroquinone, la 2,5-diméthylhydroquinone et la 2,6-diméthylhydroquinone ; les pyrocatechols et le pyrogallol, les halogéno-hydroquinones, comme la chlorohydroquinone ou la dichlorohydroquinone ; les alkoxy-hydroquinones, comme la méthoxyhydroquinone, ou l'éthoxyhydroquinone ;
- 25 le méthylhydroxynaphtalène ; les phénylènediamines ; le gallate de méthyle ; les aminophénols, comme le 2,4-diaminophénol et les méthylaminophénols ; les développeurs de la classe de l'acide ascorbique, comme l'acide ascorbique, les cétales de l'acide ascorbique et les dérivés de l'acide ascorbique ; les hydroxylamines telles que la N,N'-di-(2-éthoxyéthyl)hydroxylamine ; les 3-pyrazolidones
- 30 telles que la 1-phényl-3-pyrazolidone et la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone, y compris celles qui sont décrites au brevet anglais 930 572 ; l'acide hydroxytétronique et l'hydroxytétronimide ; les réductones, les bis-bêta-naphtols décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 672 904, les sulfonamidophénols décrits au brevet belge 802519, etc. On peut utiliser, si on le
- 35 désire, des mélanges d'agents réducteurs organiques.

- Afin d'obtenir l'image en couleurs désirée, il est nécessaire d'utiliser un agent modificateur de développement, connu sous le nom d'agent modificateur de tonalité, ou d'agent activateur et modificateur de tonalité, ou d'agent accélérateur et modificateur de tonalité. La présence d'un agent modificateur de
- 40 développement est utile avec certains sels d'argent oxydants tels que les sels

d'argent de thione pour obtenir une image développée. L'expression "agent modificateur de développement" désigne ici un composé qui améliore la tonalité de l'image développée, augmente la sensibilité photographique du produit photothermographique, ou augmente le taux de développement pendant le traitement du produit. L'augmentation du taux de développement signifie que l'image latente peut être développée, soit en réduisant le temps de traitement, soit en réduisant la température, soit les deux.

Les agents modificateurs de développement utiles sont habituellement des composés hétérocycliques contenant au moins un atome d'azote, comme les imides cycliques. Ces composés comprennent par exemple le phtalimide, le 2,3-naphtalimide, le N-hydroxyphtalimide, le N-hydroxy-1,8-naphtalimide, le sel d'argent du phtalimide, le sel de potassium du phtalimide, le sel de mercure du phtalimide, le succinimide et le N-hydroxysuccinimide.

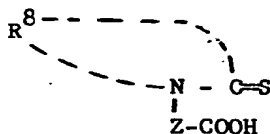
D'autres agents modificateurs de développement utiles comprennent la 1-(2H)-phtalazinone, l'anhydride phtalique, la 2-acétylphtalazinone et la 2-phtalylphtalazinone.

On peut utiliser des mélanges d'agents modificateurs de développement, si on le désire.

Le produit photothermographique suivant l'invention contient un liant polymère pour les divers constituants du produit. Ces substances polymères peuvent être utilisées seules ou en mélange, comme véhicule ou liant et dans diverses couches. Les substances polymère utiles sont habituellement hydrophobes, mais on peut, si on le désire, utiliser des substances hydrophiles. Ces substances polymères sont transparentes ou translucides et sont d'origine naturelle, comme la gélatine, la cellulose substituée, etc., ou d'origine synthétique. Les substances polymères synthétiques utiles comprennent les composés vinyliques dispersés, par exemple, sous forme de latex et en particulier ceux qui augmentent la stabilité dimensionnelle du produit photographique. Des liants polymères synthétiques utiles sont décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 142 586, 3 193 386, 3 062 674, 3 220 844, 3 287 289, 3 411 911. Parmi les substances polymères efficaces, on peut citer les polymères insolubles dans l'eau d'acrylates et de méthacrylates d'alkyle, d'acide acrylique, d'acrylates et de méthacrylates de sulfoalkyle et ceux qui ont des sites de réticulation facilitant le durcissement ou le tannage, ou ceux qui possèdent des motifs sulfobétaine, décrits au brevet canadien 774 054. Des liants et des résines polymères utiles comprennent le butyralpolyvinylique, l'acétobutyrate de cellulose, le polyméthacrylate de méthyle, l'éthylcellulose, le polystyrène, le polychlorure vinylique, le caoutchouc chloré, le polyisobutylène, les copolymères de styrène et de butadiène, les copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, les copolymères d'acétate de vinyle, de chlorure de vinyle et d'acide maléique, et l'alcool

Les teneurs des divers constituants dans le produit photothermographique suivant l'invention peuvent être comprises dans certaines limites. La teneur utile en chaque constituant dépend de plusieurs facteurs tels que l'image désirée, la durée et la température du traitement, les constituants particuliers du produit, etc. La teneur habituelle en halogénure d'argent photographique est comprise entre environ 0,005 mole et environ 0,50 mole par mole de sel d'argent oxydant. La teneur habituelle en agent réducteur organique est comprise entre environ 0,12 mole et 0,50 mole par mole de sel d'argent oxydant. La teneur utile en leuco-base est d'environ 0,08 mole à environ 0,14 mole par mole d'agent réducteur organique et, habituellement entre 0,016 et 0,066 mole. Exprimée par mole d'argent présent au total dans le produit, la teneur utile en leuco-base est d'environ 0,002 mole à environ 0,010 mole.

25 Suivant un autre mode de réalisation, le produit photothermographique pour l'obtention d'une image en couleurs comprend un support sur lequel sont appliqués a) un halogénure d'argent photographique, associé à b) un agent réducteur organique, c) et comme agent oxydant, le sel d'argent d'un composé représenté par la formule :



35 Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent contenir des couches antistatiques ou conductrices. De telles couches peuvent contenir des sels solubles tels que des chlorures, des nitrates, etc, des dépôts obtenus par évaporation de métal, des polymères ioniques, tels que ceux qui sont décrits

aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 861 056 et 3 206 312, ou des sels minéraux insolubles tels que ceux qui sont décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 428 451.

5 Les diverses couches, y compris la, ou les couches photothermographiques du produit suivant l'invention peuvent contenir des substances absorbant la lumière, des colorants filtres, des colorants anti-halo et des colorants absorbants, tels que ceux qui sont décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 253 921, 2 274 782, 2 527 583, 2 956 879. Si on le désire, les colorants peuvent être mordancés, comme il est décrit par exemple au brevet des Etats-Unis
10 d'Amérique 3 282 699.

Des produits photothermographiques suivant l'invention peuvent contenir les plastifiants et les lubrifiants tels que, par exemple, les polyalcools comme la glycérine et les diols décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 960 404, des acides gras ou des esters, tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis
15 d'Amérique 2 588 765 et 3 121 060 et des résines de silicones, telles que celles décrites au brevet anglais 955 061.

Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent contenir des agents tensio-actifs tels que la saponine, des composés anioniques comme les sulfonates d'alkylaryle décrits, par exemple au brevet des Etats-Unis
20 d'Amérique 2 600 831, des composés amphotères, tels que ceux qui sont décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 133 816 et des agents tensio-actifs non ioniques tels que les produits de combinaison du glycidol et d'alkylphénols décrits, par exemple au brevet anglais 1 022 878.

Si on le désire, les produits photothermographiques suivant l'invention
25 peuvent contenir des agents de matage tels que l'amidon, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, la silice, des billes de polymère, notamment celles décrites aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 922 101 et 2 761 245.

Ils peuvent contenir également des agents d'avivage optique, tels que par exemple les stilbènes, les triazines, les oxazoles et la coumarine, ainsi
30 que des composés solubles dans l'eau décrits au brevet allemand 972 067 et au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 933 390. On peut utiliser des dispersions d'agents d'avivage optique telles que celles qui sont décrites au brevet allemand 1 150 274, au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 406 070 et au brevet français 1 530 244.

35 On peut appliquer les différentes couches, y compris la, ou les couches photothermographiques, par divers procédés comme le couchage par immersion, le couchage à la lame, le couchage au rideau, ou le couchage par extrusion avec des trémies, comme il est décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 681 294. Si on le désire, on peut appliquer simultanément deux ou plusieurs couches par
40 des procédés tels que ceux décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique _____

2 761 791 et au brevet anglais 837 095.

Avec des sensibilisateurs spectraux, on peut donner au produit suivant l'invention une sensibilité supplémentaire ; les procédés et les composés utilisables à cet effet sont décrits dans Research Disclosures, décembre 1971, publication 9232, page 108, paragraphe XV.

Suivant un autre mode de réalisation, le produit photothermographique est destiné à un procédé par diffusion-transfert et il comprend un support sur lequel sont appliquées I) une couche comprenant a) un sel d'argent photographique, spécialement un halogénure, associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image comprenant 1) un sel d'argent oxydant et 2) un agent réducteur organique, c) un liant polymère pour la couche I et d) une leuco-base, II) une couche réceptrice d'images contenant avantageusement un mordant pour accepter l'image en couleurs venant de la couche I. Un agent modificateur de développement tel que le succinimide, le N-hydroxy-1,8-naphtalimide ou la 1-(2H)-phtalazinone est utile et même dans certains cas, nécessaire, pour fournir une image.

Un produit pour la photothermographie par diffusion-transfert avantageux comprend un support sur lequel sont appliquées I) une couche comprenant a) un halogénure d'argent photographique associé avec b) un couple oxydo-réducteur formateur d'images constitué 1) de béhénate d'argent, 2) d'un sulfonamidophénol, c) du butyralpolyvinylique, d) environ 0,002 mole à environ 0,01 mole de leuco-base par mole d'argent total, leuco-base choisie parmi les leuco-bases du Vert Malachite, du Violet Cristallisé et de la pararosaniline, et, II) une couche réceptrice d'images contenant un mordant. Un agent modificateur de développement tel que le succinimide, le N-hydroxy-1,8-naphtalimide ou la 1-(2H)-phtalazinone est également utile.

Un autre exemple typique de produit pour la photothermographie par diffusion-transfert est un produit à structure unitaire comprenant un support transparent sur lequel sont appliquées I) une couche comprenant a) un sel d'argent photographique, spécialement un halogénure d'argent photographique, associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'images constitué a) d'un sel d'argent oxydant, 2) d'un agent réducteur organique, c) un modificateur de développement, d) un liant polymère, e) une leuco-base, II) une couche opaque telle qu'une couche de dioxyde de titane, III) une couche réceptrice d'image.

On peut utiliser divers éléments récepteurs d'images. Cet élément récepteur d'images peut être séparé, dans ce cas, il est formé par une couche réceptrice d'images appliquée sur un support approprié, ou il peut faire partie du produit photothermographique.

On peut utiliser divers mordants dans les couches réceptrices d'images. Le choix du mordant dépend de la nature de l'image en couleurs, des conditions de traitement, de la nature des constituants du produit photothermographique,

de l'image désirée, etc. Un mordant habituellement utile est un sel d'ammonium polymère tel que ceux décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 709 690.

Dans certains cas, il est souhaitable d'utiliser un stabilisant ou un précurseur de stabilisant pour réduire la coloration après traitement due à l'exposition à la lumière ambiante et pour réduire le voile du fond d'image dans les parties du produit photothermographique contenant des sels d'argent photosensibles. De tels précurseurs de stabilisant comprennent, par exemple, les azole thioéthers et les azoline thiones bloquées décrits au brevet belge 768 071. Comme précurseurs de stabilisant, on peut également utiliser des composés halogénés tel que le tétrabromobutane décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 707 377. Le choix du stabilisant, ou du précurseur de stabilisant dépend de plusieurs facteurs tels que l'image désirée, la nature des constituants du produit photothermographique, les conditions de traitement, etc. Les teneurs limites pour lesquelles le stabilisant, ou le précurseur de stabilisant sont habituellement utiles sont comprises entre environ 0,002 mole et environ 0,1 mole par mole de sel d'argent oxydant.

Suivant un autre mode de réalisation, l'invention concerne une composition photothermographique comprenant a) un sel d'argent photographique, en particulier un halogénure d'argent photographique, associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'images comprenant un sel d'argent oxydant et un agent réducteur organique, c) un liant polymère et d) une leuco-base. Avec certains sels d'argent oxydants tels que les sels d'argent de thiones, il est nécessaire d'utiliser un modificateur de développement, pour obtenir l'image développée désirée.

Un exemple d'une composition photothermographique utile comprend a) un halogénure d'argent photographique, associé à b) un agent réducteur organique, habituellement une hydroquinone, c) comme sel d'argent oxydant, le sel d'argent d'un composé représenté par la formule II dans laquelle R^8 et Z ont été définis ci-dessus, d) un liant polymère, e) un modificateur de développement et f) une leuco-base.

Une composition photothermographique de ce type peut comprendre a) un halogénure d'argent photographique, b) une hydroquinone, c) le sel d'argent de la 3-carboxyméthyl-4-méthyl-4-thiazoline-2-thione, d) un liant polymère, e) un agent modificateur de développement qui est, soit le succinimide, soit le N-hydroxy-1,8-naphtalimide, soit la 1-(2H)-phtalazinone et f) une leuco-base choisie habituellement parmi les leuco-bases des composés suivants : le Vert Malachite, le Violet Cristallisé, et la Pararosaniline.

Pour produire une image latente développable dans le produit photothermographique suivant l'invention, on peut utiliser n'importe lequel des procédés appropriés d'exposition. Habituellement, le produit est exposé photographiquement

à une radiation électro-magnétique apte à produire une image latente développable dans le produit, par exemple les radiations ultraviolettes, la lumière visible, les rayons X ou encore ^à une énergie électrique. On peut utiliser également un laser, si on le désire.

5 Après l'exposition, on développe l'image latente résultante simplement en chauffant le produit photothermographique, habituellement à une température comprise entre 80°C et 250°C et, de préférence, entre 100°C et 180°C. En augmentant ou en diminuant la durée du chauffage, on peut utiliser une température plus élevée ou plus faible. Habituellement, on obtient une image développée
10 en quelques secondes, entre environ 0,5 s et 90 s.

L'invention concerne également un procédé de développement de l'image en couleurs dans un produit photothermographique préalablement exposé ; ce procédé comprend le chauffage du produit à une température comprise entre 80°C et 250°C pendant un temps suffisant pour développer l'image désirée. Bien que
15 l'on préfère réaliser le traitement habituellement dans les conditions ambiantes de pression et d'humidité, on peut utiliser si on le désire des conditions de pression et d'humidité différentes des conditions atmosphériques normales.

Pour obtenir la température de traitement désirée, on peut utiliser n'importe quel moyen de chauffage convenable, par exemple une simple plaque
20 chauffante, un fer, un rouleau, etc.

Pour développer une image dans un produit photothermographique exposé, comprenant un support avec une couche comprenant a) un sel d'argent photographique tel qu'un halogénure d'argent, associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image constitué de béhénate d'argent et d'un sulfonamidophénol, c)
25 du polybutyralvinylique comme liant et d) environ 0,002 mole à environ 0,010 mole d'une leuco-base par mole d'argent total, on procède au chauffage uniforme du produit à une température comprise entre environ 100°C et 175°C pendant environ 0,5 s à 60 s jusqu'à ce qu'il se forme une image en couleurs. Un agent modificateur de développement tel que le succinimide, le N-hydroxy-1,8naphtalimide ou
30 la 1-(2H)-phtalazinone est utile dans la couche photothermographique.

Pour former suivant l'invention une image par diffusion-transfert, dans un produit photothermographique exposé comprenant un support avec I) une couche comprenant a) un sel d'argent photographique tel qu'un halogénure d'argent, associé à b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image constitué d'un sel
35 d'argent oxydant et d'un agent réducteur organique, c) un modificateur de développement, d) un liant polymère, e) une leuco-base, II) une couche réceptrice d'image, on procède au chauffage du produit à une température comprise entre 80°C et 250°C, jusqu'à ce qu'une image en couleurs soit formée et transférée dans la couche réceptrice.

40 La durée du chauffage est habituellement d'environ 0,5 s à environ 90 s.

Après chauffage, la couche réceptrice II peut être séparée du produit photothermographique par décollement de l'une des couches, ou bien on peut enlever la couche photothermographique avec un solvant, ou par d'autres moyens appropriés.

- 5 On peut utiliser les leuco-bases selon l'invention pour produire une image en couleurs en mettant en contact un produit photothermographique ne contenant pas de leuco-base, avec une couche sèche de papier ou d'un autre récepteur d'image approprié préalablement imbibé d'une leuco-base et en chauffant uniformément le produit photothermographique et le récepteur ainsi maintenus en
- 10 contact. Des leuco-bases typiques pouvant être utilisées de cette manière sont ^{celles} du Vert Malachite et du Violet Cristallisé. On observe dans ce cas une augmentation de la densité et de la sensibilité photographique ^{par rapport} à celles obtenues avec un produit témoin traité de même, mais sans leuco-base dans le produit récepteur d'images. En plus de l'image en couleurs formée dans le produit photother-
- 15 mographique, une image en couleurs est également formée dans les plages du récepteur correspondant à l'image d'argent obtenue dans le produit photothermographique. Quand un papier récepteur d'image contenant une leuco-base est légèrement humide durant le traitement, l'image obtenue a une densité colorée plus élevée. Si on le désire, la leuco-base peut donc être incorporée à la
- 20 couche réceptrice d'images.

Les produits photothermographiques suivant l'invention sont utiles pour obtenir des images en couleurs positives ou négatives, ou les deux. Par exemple, on peut obtenir une image positive directe en couleurs ;

- A) en produisant une image latente dans un produit photothermographique
- 25 comprenant un support sur lequel est appliquée une couche I comprenant a) un sel d'argent photographique b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image constitué d'un sel d'argent oxydant et d'un réducteur organique, c) un modificateur de développement, d) un liant polymère, e) une leuco-base oxydable pour former une image en couleurs ;

- 30 B) en appliquant le produit résultant du côté de la couche I contre la couche polymère d'un produit récepteur d'images ; on forme ainsi un produit composite ;

C) en chauffant uniformément ce produit composite pour produire une image en couleurs, et enfin, si on le désire,

- 35 D) en séparant le produit photothermographique du produit récepteur.

On peut également obtenir une image en couleurs directement positive dans un produit photothermographique à structure composite comprenant, un support sur lequel sont appliquées ;

- A) une couche réceptrice d'image,
- 40 B) une couche comprenant une leuco-base capable de s'oxyder en formant

une image en couleurs et

- C) une couche photothermographique contenant une image latente et comprenant a) un sel d'argent photographique, b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image, c'est-à-dire un sel d'argent oxydant et un réducteur organique, c) un modificateur de développement, d) un liant polymère.

On chauffe ce produit pour produire une image positive en couleurs dans la couche réceptrice d'image A, puis on sépare, si on ^{le}désire, les couches B et C de la couche A.

- Selon un autre mode de réalisation, on obtient une image positive en couleurs dans un produit photothermographique à structure composite comprenant un support sur lequel sont appliquées

- A) une couche réceptrice d'images,
B) une couche photothermographique contenant une image latente et comprenant a) un sel d'argent photographique, b) un couple oxydo-réducteur formateur d'image, c'est-à-dire un sel d'argent oxydant et un réducteur organique, c) un modificateur de développement, d) un liant polymère et

C) une couche comprenant un composé tel qu'une leuco-base capable de s'oxyder en formant une image en couleurs.

- On chauffe ce produit unitaire et l'on forme une image en couleurs dans la couche B, puis on le chauffe, cette fois en l'exposant à la lumière ambiante, telle que la lumière de l'éclairage ordinaire d'une pièce, pour produire une image en couleurs positive dans la couche A.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 -

Sur une couche photothermographique appliquée sur un support en papier enduit de résine, on étale une solution alcoolique à 5/10 CCO en volume de leuco-base du vert Malachite, connue aussi sous le nom de para, para'-benzylidène-bis-(N,N-diméthylaniline). La couche photothermographique contient du stéarate d'argent sous forme d'une dispersion de bromiodure d'argent et de stéarate d'argent contenant pour 929 cm² de support, 80 mg d'argent au total, 47 mg de 2,6-dichloro-4-benzènesulfonamidophénol, 0,3 mg de N-hydroxy-1,8-naphtalimide, 10 mg d'acide stéarique, 20 mg de polybutyral vinylique et 3 mg de stéarate de lithium. La résine revêtant le papier est formée de polyéthylène contenant du dioxyde de titane. La solution de leuco-base pénètre facilement dans le polybutyral vinylique constituant le liant de la couche. On obtient ainsi un produit photothermographique contenant la leuco-base.

Après séchage, on expose photographiquement le produit à travers un original négatif de contraste élevé. On expose pendant 2 s avec une lampe au tungstène de 60 W, à une distance de 38 cm. Après l'exposition, on chauffe le produit en le mettant en contact pendant 5 s avec un bloc métallique porté à 100°C.

On obtient une image colorée à contraste élevé dans les zones exposées du produit photothermographique. On développe également une image d'argent dans les zones exposées. La densité maximale de l'image en couleurs, mesurée par réflexion en lumière rouge, est de 1,7. On observe dans le fond d'image du produit photothermographique chauffé, une coloration après exposition à la lumière ambiante.

La couche photothermographique est séparée du produit en rinçant avec de l'alcool et il apparaît une image en couleurs dans la couche de polyéthylène du support en papier.

Le fond de cette image n'a pas tendance à se colorer et sa densité minimale est de 0,1.

EXEMPLE 2 -

On répète le mode opératoire décrit à l'exemple 1, sauf qu'on utilise la leuco-base du Violet Cristallisé (connu sous le nom de 4,4',4''-méthylidyne-tris(N,N-diméthylaniline) à la place de la leuco-base du Vert Malachite. On obtient une image en couleurs dans la couche de polyéthylène du support en papier et dans les zones exposées du produit photothermographique.

EXEMPLE 3 -

On incorpore directement la leuco-base du Vert Malachite dans un support en papier enduit de polyéthylène contenant du dioxyde de titane, en appliquant une solution alcoolique à 5/10 000 de leuco-base du Vert Malachite sur la couche de polyéthylène, puis en séchant. On applique ensuite sur ce papier, une surcouche constituée d'une composition photothermographique qui comprend, pour 929 cm² de

support, environ 80 mg d'argent sous forme de bromiodure d'argent et de béhénate d'argent en dispersion (contenant 6/100 en iodure), 47 mg de 2,6-dichloro-4-benzènesulfonamidophénol, 0,3 mg de N-hydroxy-1,8-naphtalimide, 23 mg d'acide béhénique — 20 mg de ^{butyral}polyvinyle et 3 mg de stéarate de lithium. On expose photographiquement à la lumière d'une lampe au tungstène le produit obtenu, comme décrit à l'exemple 1, puis on le chauffe en le mettant au contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125  C. On observe une image en couleurs dans la couche de polyéthylène du support en papier et dans les zones exposées du produit photothermographique. On observe que ce produit est environ quatre fois plus sensible qu'un produit témoin non traité ne contenant pas de leuco-base dans la couche de polyéthylène du support en papier.

On enlève la couche photothermographique en rinçant le produit avec de l'alcool après le traitement. On observe la formation d'une coloration dans le fond d'image de la couche de polyéthylène contenant le colorant. L'image en couleurs résultante dans la couche de polyéthylène a une densité minimale de 0,35 mesurée par réflexion en lumière rouge. L'exposition ultérieure à la lumière ambiante de la couche de polyéthylène contenant l'image n'augmente pas la densité minimale.

L'image en couleurs dans la couche de polyéthylène a une densité maximale d'environ 0,95, par réflexion en lumière rouge.

EXEMPLE 4 -

On répète le mode opératoire décrit à l'exemple 3, sauf qu'on utilise la leuco-base du Violet Cristallisé à la place de la leuco-base du Vert Malachite. On obtient une image en couleurs dans la couche de polyéthylène du support en papier. La densité maximale, mesurée par réflexion en lumière blanche, est de 1,23 et la densité minimale de 0,2.

EXEMPLE 5 -

On prépare un produit photothermographique en appliquant la composition photothermographique de l'exemple 3 sur un support en papier. Le produit photothermographique obtenu après séchage ne contient pas de leuco-base.

Ce produit est exposé photographiquement à la lumière d'une lampe au tungstène, comme il est décrit à l'exemple 1, puis pressé contre un papier récepteur, préalablement imbibé avec une solution à 5/10 000 en volume de leucobase de Vert Malachite dans l'alcool. On chauffe le produit unitaire résultant en le mettant en contact, du côté du papier récepteur, pendant 5 s avec un bloc métallique porté à 100  C. On obtient une image en couleurs aussi bien dans le produit photothermographique que dans le papier récepteur.

EXEMPLE 6 -

On répète le mode opératoire décrit à l'exemple 5, sauf qu'on remplace la leuco-base du Vert Malachite par celle du Violet Cristallisé et on obtient une

image en couleurs dans la papier récepteur.

EXEMPLE 7 -

On prépare un produit photothermographique contenant la leuco-base du Vert Malachite comme il est décrit à l'exemple 1. On expose ce produit à travers un négatif très contrasté, pendant 2 s, à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On presse le produit photothermographique exposé contre une couche de papier blanc et on chauffe uniformément l'ensemble en l'appliquant, du côté du produit photothermographique, contre un bloc de métal porté à 225°C, pendant 2 s.

Il se forme une image en couleurs dans le papier, dans les plages correspondant aux plages exposées du produit photothermographique. Si on répète ce mode opératoire, mais en appliquant de l'alcool sur le papier récepteur juste avant de chauffer, on observe dans le papier récepteur une image en couleurs de densité plus élevée.

L'image en couleurs initialement observée dans le papier a une densité maximale par réflexion de 0,15 et une densité minimale de 0,04. Si on applique de l'alcool sur le papier avant le transfert de l'image en couleurs, l'image résultante a une densité maximale par réflexion de 0,3 et une densité minimale de 0,04.

EXEMPLE 8 -

On prépare un produit photothermographique comme à l'exemple 3, mais sans leuco-base. On expose le produit obtenu à travers un négatif très contrasté pendant 2 s avec une lampe au tungstène de 60W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe le produit exposé en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc de métal porté à 125°C. Après élimination de la couche _____ avec de l'éthanol, on observe une image colorée en brun de faible densité dans les plages de la couche de polyéthylène du support en papier correspondant aux plages exposées du produit photothermographique.

On applique une solution alcoolique à 5/10 OCO en volume de leuco-base de Vert Malachite sur le papier récepteur résultant contenant l'image brune développée. Au bout de 15 à 30 s une image verte est apparue dans la couche de polyéthylène du support en papier.

On répète ce mode opératoire, sauf que la solution de leuco-base de Vert Malachite est appliquée du côté du support en papier opposé au revêtement de polyéthylène. Une image colorée se forme dans la couche de polyéthylène dans les plages correspondant aux plages d'images de la couche de polyéthylène.

Ceci montre qu'une image en couleurs peut être formée à partir d'une image latente faible dans un produit photothermographique suivant l'invention.

EXEMPLE 9 -

On imprègne le produit photothermographique décrit à l'exemple 5 et compre-

- nant un support en papier enduit de polyéthylène, avec une solution alcoolique à 5/10 COO en volume de leuco-base de Violet Cristallisé. Après séchage, le produit photothermographique résultant est exposé à travers un négatif très contrasté, pendant 2 s, avec une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On presse le produit exposé contre une couche de papier enduit de polyéthylène et on chauffe l'ensemble en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc de métal porté à 125°C. On décolle ensuite la couche de papier du produit photothermographique ; une image en couleurs positive apparaît dans la couche de polyéthylène du support en papier. L'image en couleurs dans la partie non -couverte de la couche de polyéthylène (négatif) a une densité maximale par réflexion de 0,2 et une densité minimale de 0,08.

EXEMPLE 10 -

- On répète le mode opératoire de l'exemple 9, sauf que la durée du chauffage est augmentée de 2 à 6 s. Une fois la couche photographique éliminée, le support en papier présente une image en couleurs qui est une reproduction directe de l'image originale (image positive). Cette image sur le support en papier a une densité maximale par réflexion de 0,3 et une densité minimale de 0,08.

EXEMPLE 11 -

- On prépare un produit photothermographique comme à l'exemple 3 et on l'expose à travers un original négatif très contrasté pendant 2 s à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe ensuite le produit photothermographique exposé en le mettant au contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C. On presse contre ce produit exposé une feuille de papier enduit de polyéthylène et contenant un mordant cationique. On chauffe cet ensemble en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc de métal porté à 125°C. Une image en couleurs est transférée du produit photothermographique au produit récepteur d'image.

EXEMPLE 12 -

- On applique sur un support en papier une composition contenant la leuco-base du Vert Malachite et du polybutyral vinylique ^{de} comme liant. La couche obtenue contient 72 mg de polybutyral vinylique et 1,7 mg /leucobase de Vert Malachite pour 929 cm² de support. On applique sur cette couche une surcouche constituée de la composition photothermographique de bromiodure d'argent et de béhénate d'argent décrite à l'exemple 3. Cette surcouche contient 80 mg d'argent pour 929 cm² de support. On expose le produit photothermographique obtenu à travers une échelle sensitométrique pendant 2 s à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. Le produit photothermographique est ensuite mis en contact avec un bloc métallique porté à 125°C, pendant 2 s. On obtient une image en couleurs très contrastée, dont la densité maximale par réflexion en lumière rouge, est de 1,81. Quand on laisse le produit à la lumière

ambiante, le fond de l'image se colore. Quand on enlève la couche photographique avec de l'alcool, il apparaît une image en couleurs dans la couche de polyéthylène du support en papier. Le fond de cette image n'a pas tendance à se colorer. La densité minimale par réflexion de cette image est de 0,1.

5 EXEMPLE 13 -

On répète le mode opératoire de l'exemple 12, sauf que la couche de polybutyral vinylique contenant la leuco-base de Vert Malachite n'est plus appliquée sous la couche contenant l'halogénure d'argent, mais sur cette couche. On expose le produit photographique résultant à travers un original négatif à contraste élevé pendant 2 s avec une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe ensuite le produit en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C. Il se forme une image en couleurs avec une image d'argent dans le produit photothermographique. Par réflexion en lumière rouge, cette image a une densité maximale de 1,53.

15 EXEMPLE 14 -

On répète le mode opératoire de l'exemple 13, sauf que la couche photothermographique est appliquée sur un support en polytéréphtalate d'éthylène. On expose ce produit photothermographique à travers une échelle sensitométrique pendant 2 s à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe le produit exposé en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C. L'image obtenue a une densité ^{maximale} par transmission de 1,56 et une densité minimale de 0,1.

Un produit photothermographique semblable ne contenant pas de leuco-base ni de polybutyral vinylique ^{est} donne une image développée dont la densité maximale par transmission/ de 0,34 et la densité minimale de 0,04. Le produit photothermographique à deux couches présente un supplément de sensibilité d'environ 0,75 LogE par comparaison à un produit à simple couche sans leuco-base.

Le support en polyester est transparent, ce qui permet de voir l'image à travers le support.

EXEMPLE 15 - On répète le mode opératoire de l'exemple 13, sauf qu'on utilise du 4-benzènesulfonamidophénol à la place du 2,6-dichloro-4-benzènesulfonamidophénol comme agent réducteur organique. Après exposition photographique et chauffage uniforme du produit, on obtient une image en couleur dont la teinte est à peu près la même que celle de l'image obtenue dans l'exemple 13. Il se forme également une image d'argent dans les zones exposées du produit photothermographique.

EXEMPLE 16 - On prépare un produit récepteur d'images en appliquant une couche de polyéthylène contenant du dioxyde de titane sur un support en polyester. La couche contient 1 955 mg de polyéthylène et 340 mg de dioxyde de titane pour 929 cm² de support. On humecte la couche résultante avec une solution alcoolique à 5/10 000 en volume de leuco-base de Vert Malachite et on laisse sécher.

On prépare un élément photothermographique comme il est décrit à l'exemple 13 sur un support en polytéréphtalate d'éthylène sans la leuco-base décrite à l'exemple 13. On expose photographiquement pendant 2 s le produit photothermographique à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On presse ensuite le produit photothermographique exposé contre le produit récepteur d'image et on chauffe uniformément les deux produits ensemble en les mettant en contact avec un bloc de métal porté à 125°C, pendant 2 s. On sépare le produit récepteur du produit photothermographique. On observe une image verte dans le produit récepteur. Cette image est également visible à travers le support de polytéréphtalate d'éthylène, ce qui montre que le colorant s'est formé dans toute l'épaisseur de la couche^{de} polyéthylène.

EXEMPLE 17 - On prépare un produit photothermographique à deux couches comme à l'exemple 12 ; on expose ce produit à travers un original négatif à contraste élevé, pendant 2 s, avec une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On presse le produit photothermographique contre un récepteur d'images à couche de polyéthylène, comme à l'exemple 16 et on chauffe les deux produits ensemble en les mettant en contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C, dans les conditions de lumière ambiante. Il se forme une image positive directe en couleurs dans la couche réceptrice. Cette image est également visible du côté du support du produit récepteur. Le fond de cette image positive ne se colore pas dans le temps. Elle a une densité maximale de 0,4 et une densité minimale de 0,07.

EXEMPLE 18 - On prépare un produit photothermographique comme à l'exemple 12, sauf que la couche de polybutyral vinylique contenant la leuco-base de Vert Malachite est appliquée sur la couche photothermographique au lieu d'être appliquée dessous. On expose le produit à travers un original négatif à contraste élevé pendant 2 s, à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe le produit photothermographique exposé en le mettant

en contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C, dans l'obscurité. Après chauffage, le produit est laissé à la lumière ambiante (1076 lux), puis on le chauffe de nouveau en le mettant en contact avec un bloc de métal porté à 125°C, pendant 2 s, à la lumière ambiante. On observe dans le produit photo-thermographique une reproduction directe de l'image originale. Les plages dans lesquelles l'image d'argent originale a été formée se décolorent pendant la seconde étape de chauffage. L'image de colorant développée à une densité maximale de 1 et une densité minimale de 0,4 après le second chauffage.

EXEMPLE 19 - On répète le mode opératoire décrit à l'exemple 13, sauf qu'on utilise la 2,5-dichlorohydroquinone à la place du 2,6-dichloro-4-benzènesulfonamidophénol, comme agent réducteur organique. Par exposition photographique et chauffage du produit, comme à l'exemple 13, il se forme une image de colorant et une image d'argent dans le produit photothermographique. Cette image de colorant a une densité maximale de 1 et une densité minimale de 0,4.

EXEMPLE 20 - On prépare un produit photothermographique en appliquant la composition de l'exemple 3 sur un support de polytéréphtalate d'éthylène, à raison des quantités par unité de surface indiquées à l'exemple 3. Toutefois, ce produit ne contient pas de leuco-base. On l'expose photographiquement pendant 2 s avec une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe le produit en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C.

On prépare un produit récepteur d'images en appliquant sur un support de polytéréphtalate d'éthylène une couche contenant 72 mg de polybutyral vinylique et 1,7 mg de leuco-base de Vert Malachite pour 929 cm² de support. On presse le produit récepteur contre le produit photothermographique et on chauffe les deux produits ensemble en les mettant en contact pendant 2 s avec un bloc métallique à 125°C. On sépare le produit récepteur d'images du produit photothermographique. Dans le produit récepteur, on observe une image verte correspondant à l'image d'argent négative obtenue dans le produit photothermographique. On observe également une image verte dans le produit photothermographique. L'image développée dans le récepteur d'images a une densité maximale de 1,5 et une densité minimale de 0,6.

EXEMPLE 21 - On prépare un produit photothermographique à deux couches, comme à l'exemple 13. Toutefois, on emploie un support de polytéréphtalate d'éthylène contenant une couche mate. Ce support est disponible commercialement et on peut écrire dessus avec un crayon. Le produit photothermographique résultant est exposé pendant 2 s à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. Après l'exposition, on chauffe le produit en le mettant en contact pendant 2 s avec un bloc métallique porté à 125°C. Il se forme une image de colorant et une image d'argent dans les plages exposées du produit photother-

mographique. Cette image à une densité maximale de 0,8.

- On élimine la couche photothermographique en l'humectant avec un coton imprégné d'alcool ; une image de colorant mordancé apparaît dans la couche mate du support de polytéréphtalate d'éthylène. Le fond de l'image n'a pas
- 5 tendance à se colorer. La densité minimale est de 0,14 et on peut écrire avec un crayon sur la surface de l'image développée.

EXEMPLE 22 - On peut utiliser divers essais pour déterminer si une leuco-base est utile suivant l'invention. L'un de ces essais est le suivant :

- On dissout la leuco-base à essayer dans un solvant organique de façon à
- 10 obtenir une solution à 1/1000 en poids de colorant dans le solvant. On ajoute à cette solution un volume égal d'agent réducteur organique oxydé tel que le 4-benzènesulfonamidophénol oxydé. Cet agent réducteur oxydé est en solution à 1/1000 en poids dans l'alcool. Si la leuco-base est oxydée par l'agent
- 15 réducteur organique oxydé, il se forme un colorant. Si ce colorant ne se forme pas à la température ambiante, on chauffe le mélange à environ 66°C. S'il ne se forme pas de colorant à 66°C, on dépose quelques gouttes du mélange sur un
- 20 morceau de papier buvard blanc, puis après séchage, on chauffe à 200°C en mettant le papier en contact avec un bloc métallique porté à 200°C. S'il se forme un colorant, on considère que la leuco-base essayée est utile. Le tableau I suivant donne une liste de leuco-bases qui ont été essayées en utilisant ce mode opératoire, avec la couleur du colorant formé.

TABLEAU I

Leuco-base	Formation de colorant	Couleur
tris(p-N,N-dipropylaminophényl) méthane	oui	violet
tris(p-N,N-diéthylaminophényl) méthane	oui	violet
tris(p-N,N-diméthylaminophényl) méthane	oui	violet
bis(p-N,N-diéthylaminophényl)-p-N,N-diéthylamino-o-toluidine méthane	oui	bleu-violet
bis(p-N,N-diéthylamino-o-éthoxyphényl)-p-N,N-diéthylaminophényl méthane	oui	bleu-violet
bis(p-N,N-diméthylamino-o-toluidine)-p-N,N-diméthylaminophényl méthane	oui	bleu
tris(p-N,N-diéthylamino-2-chlorophényl) méthane	non	
4,4'-bis(diéthylamino)-2,2'-diméthyltriphényl méthane	oui (200°C)	vert

- EXEMPLE 23** - On prépare une composition en mélangeant du trifluoroacétate d'argent avec de la 3-carboxyméthyl-4-méthyl-4-thiazoline-2-thione et de l'iodure d'argent dans de la gélatine. Il se forme le sel d'argent de la thione, par réaction des ions argent avec la thione. On applique la composition obtenue sur un support en papier revêtu de polyéthylène à raison de 70 mg de trifluoroacétate d'argent, 112 mg de 3-carboxyméthyl-4-méthyl-4-thiazoline-2-thione et 7 mg d'iodure d'argent, pour 929 cm² de support. Sur cette couche on applique une surcouche contenant de la 2,5-dichlorohydroquinone et du N-hydroxy-1,8-naphtalimide, à raison de 12 mg de chacun de ces composés pour 929 cm² de support.
- 15 On expose le produit photothermographique résultant à travers un original négatif à contraste élevé, pendant 15 s, à la lumière d'une lampe au tungstène de 200 W, placée à une distance de 38 cm. On chauffe ensuite le produit exposé uniformément en le mettant en contact pendant 5 s avec un bloc métallique porté à 165°C ; une image brune se forme dans les plages exposées du produit photothermographique. Cette image a une densité maximale de 0,05 et une densité minimale de 0,03. On répète le même mode opératoire, sauf que l'on incorpore également dans la couche photothermographique la leuco-base du Violet Cristallisé, à raison de 2,5 mg pour 929 cm² de support. Après exposition photographique et chauffage uniforme, il se développe une image violette dans les zones exposées
- 20 du produit photothermographique. Cette image a une densité maximale de 0,23 et une densité minimale de 0,10.

- EXEMPLE 24** - On prépare un produit photothermographique de la façon suivante ; sur un papier enduit de polyéthylène contenant du dioxyde de titane, on applique une couche qui contient 31,3 mg/dm² de bécénate d'argent, 23,8 mg/dm² d'acide bécénique et 10,8 mg/dm² de polybutyral vinylique. On applique ensuite le mélange suivant :

- Emulsion à 42/1000 en poids de bromoiodure d'argent dans du polybutyral vinylique préparé avec une solution de polybutyral vinylique à 38/1000 en poids dans un mélange acétone-toluène 1:1 en volume 5 ml
- Solution à 25/10000 en volume de leuco-base de Vert Malachite dans la méthyléthylcétone 5 ml
- Solution à 2/1000 en volume de 2,6-dichloro-4-benzène-sulfonamidophénol dans l'éthanol 5 ml

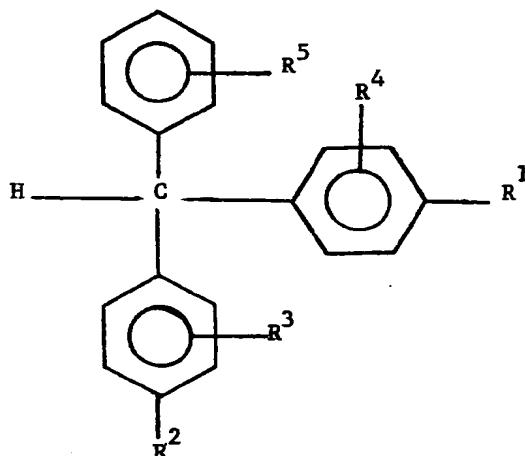
- Après séchage, on expose le produit pendant 15 s à travers un original négatif à contraste élevé, à la lumière d'une lampe au tungstène de 60 W, placée à une distance de 38 cm. On développe ensuite l'image latente dans le produit exposé en le mettant en contact pendant 5 s avec un bloc incurvé porté à 125°C
- 35 Une image de colorant et une image d'argent se forment dans les plages exposées du produit. Par réflexion en lumière rouge, l'image a une densité maximale de 0,6 et une densité minimale de 0,18. On enlève avec de l'éthanol les couches

supérieures du produit. Il apparaît une image de colorant dans la couche inférieure de polyéthylène contenant du dioxyde de titane. Le fond n'a pas tendance à se colorer par exposition à la lumière. Mesurée par réflexion, cette image a une densité maximale de 0,3 et une densité minimale de 0,03.

- 5 Si on le désire, on peut produire une image dans les produits photothermographiques suivant l'invention par un chauffage modulé suivant une image plutôt que par exposition photographique et chauffage. Toutefois, des températures de chauffage notablement plus élevées sont nécessaires pour obtenir une image développée par ce procédé.

REVENDICATIONS

- 1 - Produit pour la photothermographie en couleurs, comprenant un support avec sur ce support une couche photothermographique qui contient (a) un sel d'argent photographique associé à (b) un couple oxydoréducteur formateur d'image constitué essentiellement d'un sel d'argent en tant qu'agent oxydant et d'un agent réducteur organique (c) un liant polymère, caractérisé en ce qu'il contient en outre la leuco-base d'un colorant, oxydable de façon à former une image de colorant.
- 2 - Produit conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la base leuco présente la formule :

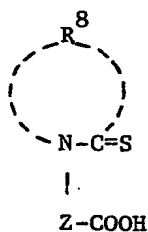


- où R^1 et R^2 représentent chacun un radical $\text{---} \text{N-R}^6$; R^3 , R^4 et R^5 représentent chacun un radical amino, alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou alkoxy contenant de 1 à 3 atomes de carbone, ou un atome d'hydrogène, et R^6 et R^7 chacun un radical alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone ou aryle contenant de 6 à 12 atomes de carbone.
- 3 - Produit conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient la leuco-base du Vert Malachite.
- 4 - Produit conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient la leuco-base du Violet Cristallisé.
- 5 - Produit conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient la leuco-base de la Pararosanine.
- 6 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de leuco-base est comprise entre 0,002 mole et 0,010 mole par mole d'argent présent au total dans le produit.
- 7 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient un modificateur de développement.
- 8 - Produit conforme à la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend un modificateur de développement choisi dans la classe constitué par, le

succinimide, le N-hydroxy-1,8-naphtalimide et la 1-(2H)-phtalazinone.

9 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le couple oxydoréducteur est constitué de béhenate d'argent et d'un sulfonamido phénol réducteur.

5 10 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend un couple oxydoréducteur constitué d'un agent réducteur organique et, en tant qu'agent oxydant, du sel d'argent d'un composé représenté par la formule :



où R^8 représente un groupe contenant les atomes pour compléter un hétéro-cycle à 5 maillons, et Z représente un radical alkylène contenant de 1 à 14 atomes de carbone et un modificateur de développement.

11 - Produit conforme à la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un développateur de la classe de l'hydroquinone, l'agent oxydant est le sel d'argent de la 3-carboxyméthyl-4-méthyl-4thiazoline-2-thione, et le modificateur de développement est choisi dans la classe constituée par le succinimide, le N-hydroxy-1,8-naphtalimide et la 1-(2H)-phtalazinone.

12 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche réceptrice d'image.

13 - Produit conforme à la revendication 12, caractérisé en ce que la couche réceptrice d'image contient un mordant pour l'image de colorant.

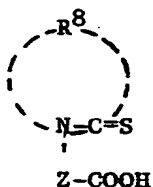
14 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il comprend un support, la couche photothermographique, une couche opaque comprenant du dioxyde de titane et une couche réceptrice d'image.

15 - Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le liant de la couche photothermographique est du polybutyralvinyle.

16 - Produit conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un support transparent avec (I) une couche qui contient (a) un halogénure d'argent photographique (b) un couple oxydoréducteur constitué de béhenate d'argent et d'un sulfonamidophénol réducteur, (c) un liant à base de polybutyral vinylique, et (d) environ de 0,002 mole à environ 0,010 mole par mole d'argent présent au total de la leuco-base d'un colorant, choisi dans la classe constituée par : les bases leuco du Vert Malachite, du Violet

Cristallisé, et de la Pararosaniline, (II) une couche opacifiante contenant

- un mordant pour le colorant résultant de l'oxydation de la leuco-base.
- 17 - Produit conforme à la revendication 16, caractérisé en ce qu'il contient en outre un modificateur de développement choisi dans la classe constituée par le succinimide, le N-hydroxy -1,8-naphtalimide et la 1-(2H)-phthalazine.
- 18 - Procédé d'obtention d'une image dans un produit photothermographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 17, et préalablement exposé caractérisé en ce qu'on chauffe uniformément ce produit à une température comprise entre 80°C et 250°C environ.
- 19 - Procédé conforme à la revendication 18, caractérisé en ce qu'on chauffe le produit pendant une durée comprise entre 0,5 s et 60 s.
- 20 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que pour développer une image dans un produit exposé qui comprend
- a) - un halogénure d'argent photographique associé à b) - un couple oxydo-réducteur constitué de biphénate d'argent et d'un sulfonamidophénol réducteur c) - un liant à base de polybutyral vinylique et d) - de 0,02 mole à 0,010 mole environ par mole d'argent présent au total, de la leuco-base d'un colorant tel que le Vert Malachite, le Violet Cristallisé, ou la Pararosaniline, on chauffe ce produit à une température comprise entre 100°C et 175°C, pendant une durée comprise entre 0,5 s et 60 s.
- 21 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 18 ou 19 caractérisé en ce que, pour développer une image dans un produit exposé qui comprend
- a) - un halogénure d'argent photographique associé à b) - un réducteur organique, c) - le sel d'argent d'un composé qui présente la formule :



- où R^8 représente les atomes nécessaires pour compléter un hétérocycle à 5 maillons et Z représente un radical alkylène contenant de 1 à 14 atomes de carbone, d) - un liant polymère, e) - un modificateur de développement et f) - la leuco-base d'un colorant, on chauffe ce produit à une température comprise entre 100°C et 180°C.
- 22 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce qu'on traite un produit comprenant une couche photothermographique et une couche réceptrice d'image.
- 23 - Procédé conforme à la revendication 22, caractérisé en ce qu'on sépare la couche réceptrice du produit après chauffage.

- 24 - Procédé conforme à la revendication 18, caractérisé en ce qu'après avoir formé une image latente dans le produit par exposition photographique, on presse la face extérieure de la couche photothermographique du produit contre une couche réceptrice d'image, puis on chauffe uniformément cet ensemble et sépare la couche réceptrice.
- 5
- 25 - Procédé conforme à la revendication 18, caractérisé en ce que pour développer une image de colorant positive dans un produit comprenant sur un support (A) une couche réceptrice, (B) une couche contenant la leuco-base d'un colorant oxydable en image de colorant et (C) une couche photothermographique contenant une image latente et comprenant un sel d'argent photographique,
- 10
- un couple oxydo-réducteur formateur d'image constitué d'un sel d'argent comme agent oxydant et d'un agent réducteur organique, un modificateur de développement et un liant, on expose ce produit à la lumière et on le chauffe uniformément de façon à obtenir une image de colorant positive et en ce qu'on sépare les couches (B) et (C) de la couche (A).
- 15
- 26 - Procédé pour l'obtention d'une image de colorant positive-directe par voie photothermographique, caractérisé en ce que pour développer cette image dans un produit constitué d'un support avec (A) une couche réceptrice d'image, (B) une couche photothermographique contenant une image latente et comprenant un sel d'argent photographique associé à un couple oxydo-réducteur constitué d'un sel d'argent comme agent oxydant et un agent réducteur organique, un modificateur de développement et un liant et (C) une couche contenant la leuco-base d'un colorant, on chauffe le produit de façon à former une image de colorant dans la couche (B), puis on expose à la lumière et on chauffe le produit de façon à former une image de colorant dans la couche (A).
- 20
- 27 - Procédé conforme à la revendication 25, caractérisé en ce que le composé oxydable dans la couche (C) est la base leuco d'un colorant.
- 25
- 28 - Procédé conforme à l'une des revendications 25 ou 26, caractérisé en ce qu'après avoir chauffé pour obtenir l'image de colorant positive dans la couche (A), on sépare les couches B et C de la couche A.
- 30